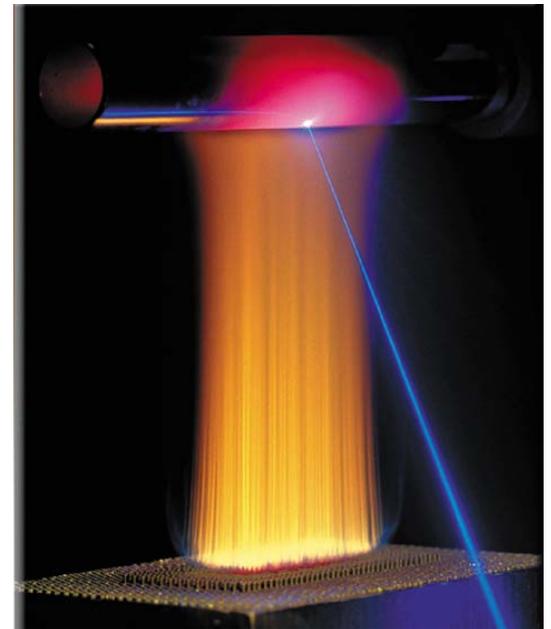
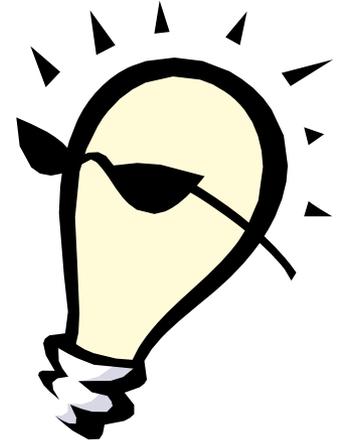


## *Capítulo 6*

# Termoquímica



La **energía** es la capacidad para realizar trabajo



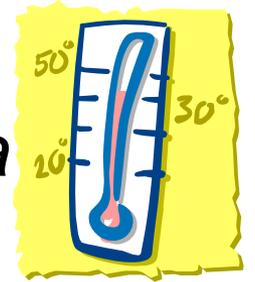
- *La energía radiante proviene del Sol y es la fuente de energía primaria de la Tierra.*
- *La energía térmica es la energía asociada con el movimiento arbitrario de átomos y moléculas.*
- *La energía química es la energía almacenada dentro de los enlaces de las sustancias químicas.*
- *La energía nuclear es la energía almacenada dentro del núcleo por los neutrones y protones en el átomo.*
- *La energía potencial es la energía disponible en virtud de la posición de un objeto.*



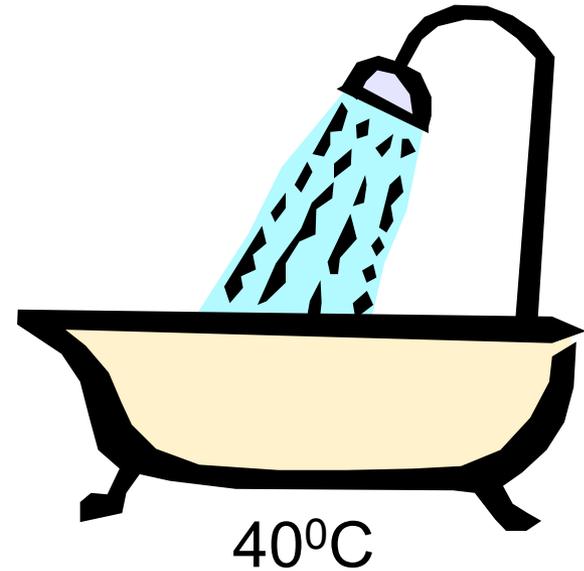
# Cambios de energía en reacciones químicas

El **calor** es la transferencia de **energía térmica** entre dos cuerpos que están a temperaturas diferentes.

La **temperatura** es una medida de la energía térmica



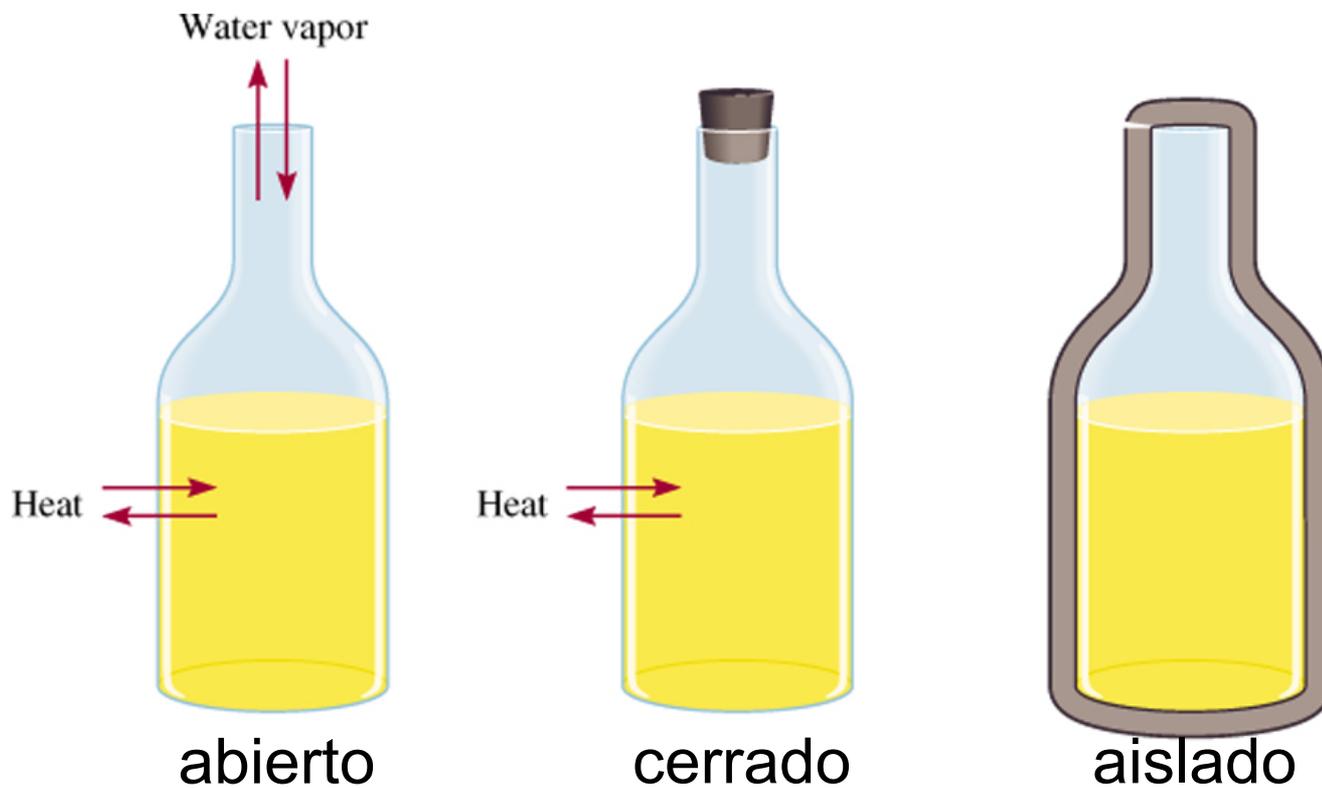
temperatura **X** energía térmica



mayor energía térmica

La **termoquímica** es el estudio de cambio de calor de reacciones químicas.

El **sistema** es la porción específica del universo que es de interés en el estudio.

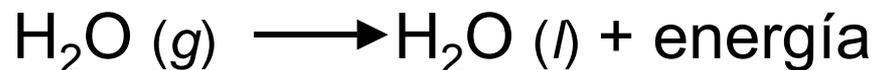
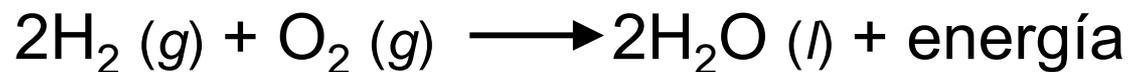


**Intercambio:** masa y energía

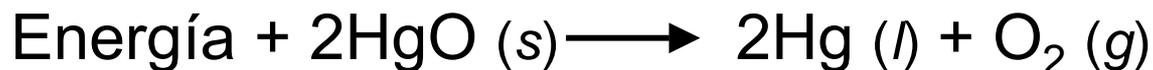
energía

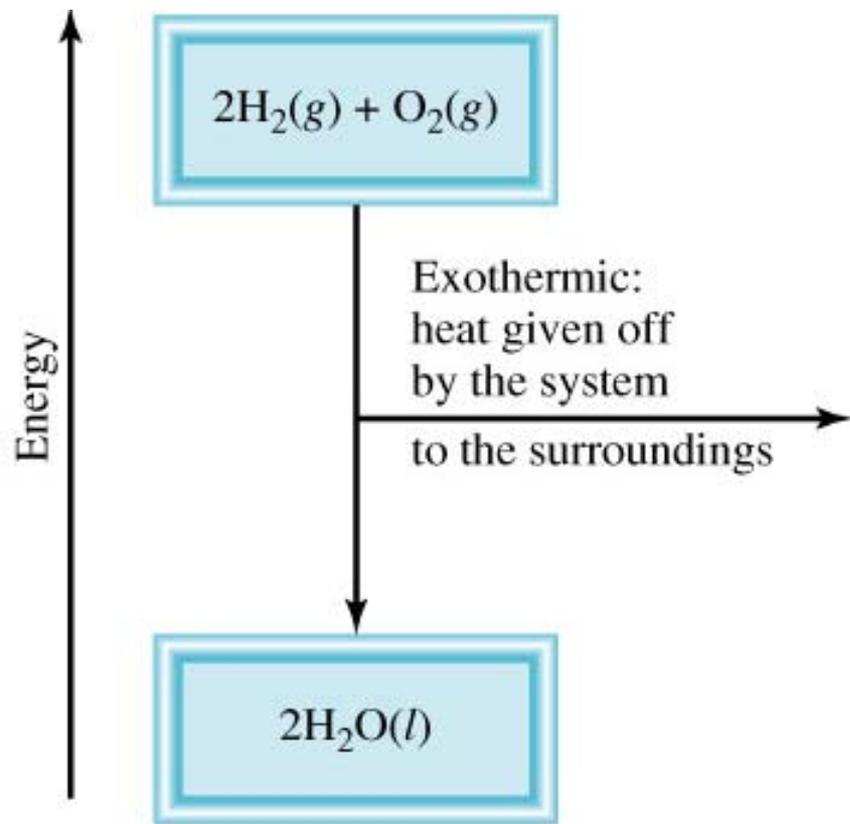
nada

*Un **proceso exotérmico** es cualquier proceso que emite calor - transfiere la energía térmica del sistema al entorno o vecindad.*

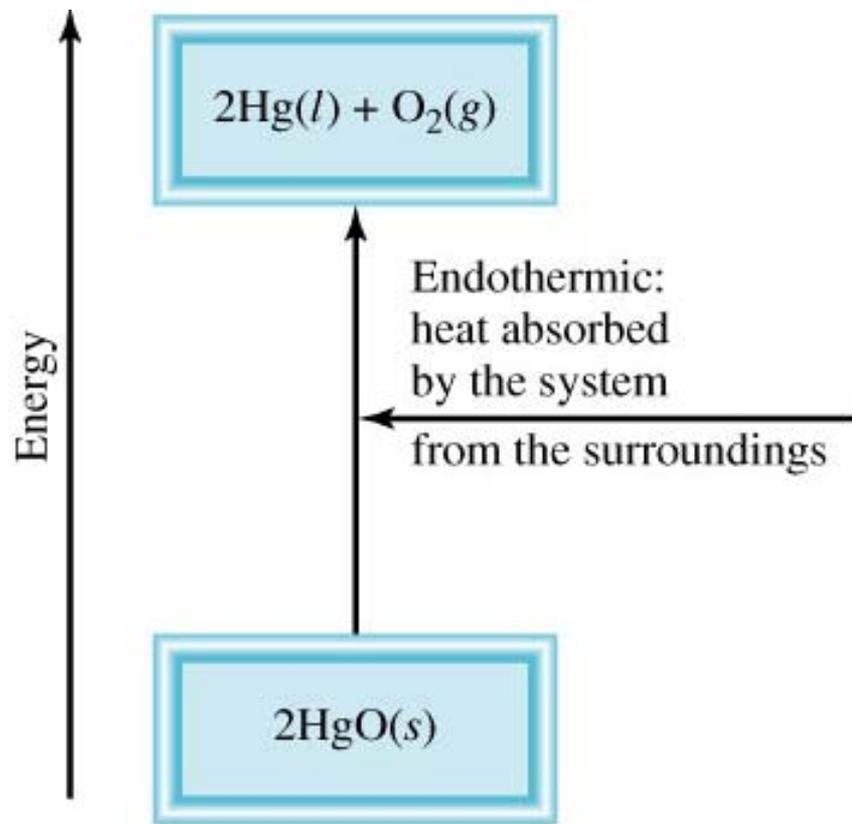


*Un **proceso endotérmico** es cualquier proceso en el que el entorno tiene que suministrar calor al sistema.*





Exotérmico



Endotérmico

La **termodinámica** es el estudio de la interconversión del calor y otras clases de energía.

Las **funciones de estado** son las propiedades que están determinadas por el estado físico del sistema, independientemente de cómo se alcanzó esa condición.

energía, presión, volumen, temperatura



$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial}$$

$$\Delta P = P_{final} - P_{inicial}$$

$$\Delta V = V_{final} - V_{inicial}$$

$$\Delta T = T_{final} - T_{inicial}$$

La **energía potencial** del **excursionista 1** y el **excursionista 2** es la misma aun cuando ellos tomaron caminos diferentes.

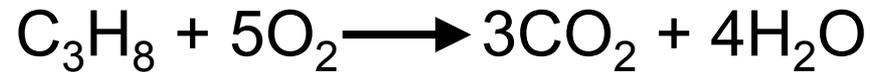
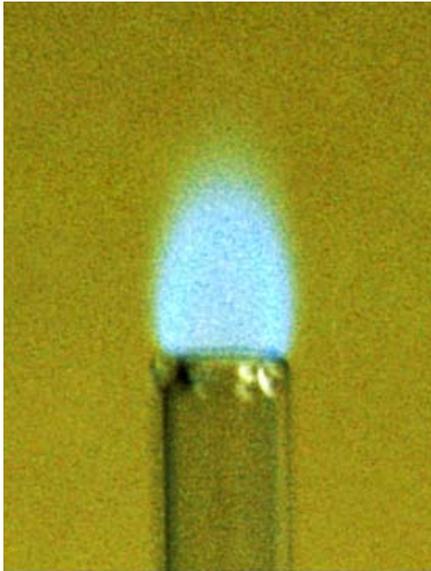


**Primera Ley de Termodinámica** - la energía puede ser convertida de una forma a otra, pero no puede ser creada o destruida.

$$\Delta E_{sistema} + \Delta E_{entorno} = 0$$

o

$$\Delta E_{sistema} = -\Delta E_{entorno}$$



Reacción química exotérmica

Energía química **liberada** por combustión = Energía **absorbida** por el entorno  
sistema entorno

# Expresión matemática de la primera ley $\Delta E_{\text{sistema}}$

$$\Delta E = q + w$$

$\Delta E$  es el cambio en la energía interna del sistema

$q$  es el cambio de calor entre el sistema y el entorno

$w$  es el trabajo hecho por el sistema

$w = -P\Delta V$  cuando un gas se expande en contra de una presión externa constante

**TABLE 6.1** Sign Conventions for Work and Heat

<b>Process</b>	<b>Sign</b>
Work done by the system on the surroundings	–
Work done on the system by the surroundings	+
Heat absorbed by the system from the surroundings (endothermic process)	+
Heat absorbed by the surroundings from the system (exothermic process)	–

# Trabajo realizado sobre el sistema

$$w = F \times d$$

$$w = -P \Delta V$$

$$P \times V = \frac{F}{d^2} \times d^3 = F \times d = w$$

$$\Delta V > 0$$

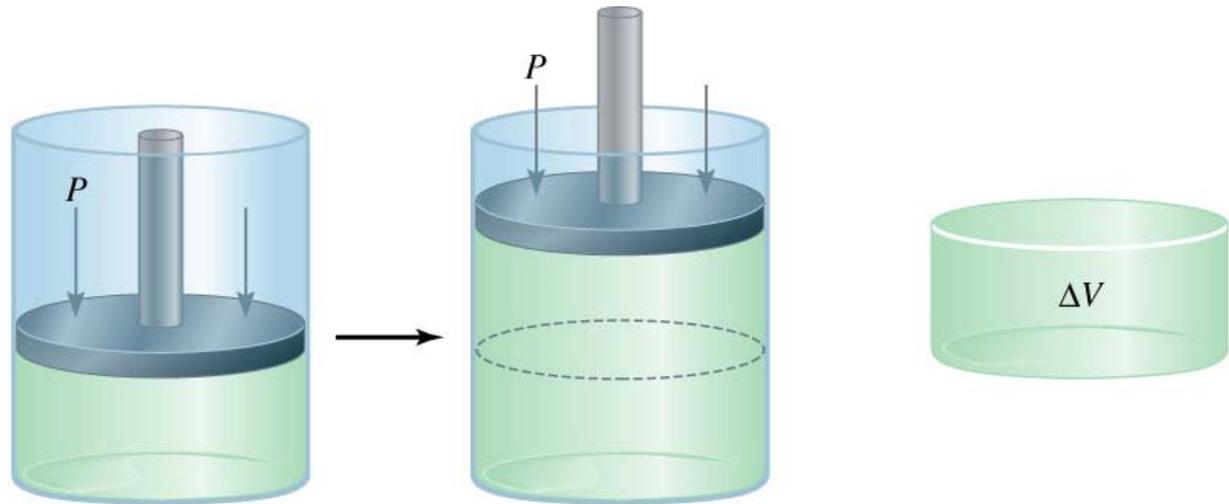
$$-P \Delta V < 0$$

$$W_{\text{sistema}} < 0$$



**¡El trabajo no está en función de un estado!**

$$\Delta W \neq W_{\text{final}} - W_{\text{inicial}}$$



inicial

final



Una muestra de nitrógeno se expande de un volumen de 1.6 L a 5.4 L. ¿Cuál será el trabajo en Joules realizado por el gas si se expande a) contra el vacío b) contra una presión constante de 3.7 atm?

$$w = -P \Delta V$$

a)  $\Delta V = 5.4 \text{ L} - 1.6 \text{ L} = 3.8 \text{ L}$      $P = 0 \text{ atm}$

$$W = -0 \text{ atm} \times 3.8 \text{ L} = 0 \text{ L}\cdot\text{atm} = 0 \text{ Joules}$$

b)  $\Delta V = 5.4 \text{ L} - 1.6 \text{ L} = 3.8 \text{ L}$      $P = 3.7 \text{ atm}$

$$w = -3.7 \text{ atm} \times 3.8 \text{ L} = -14.1 \text{ L}\cdot\text{atm}$$

$$w = -14.1 \text{ L}\cdot\text{atm} \times \frac{101.3 \text{ J}}{1 \text{ L}\cdot\text{atm}} = -1430 \text{ J}$$

# La química en acción: Formación de nieve

$$\Delta E = q + w$$

$$q = 0$$

$$w < 0, \Delta E < 0$$

$$\Delta E = C\Delta T$$

$$\Delta T < 0, \text{NIEVE!}$$



# Entalpia y Primera Ley de la Termodinámica

$$\Delta E = q + w$$

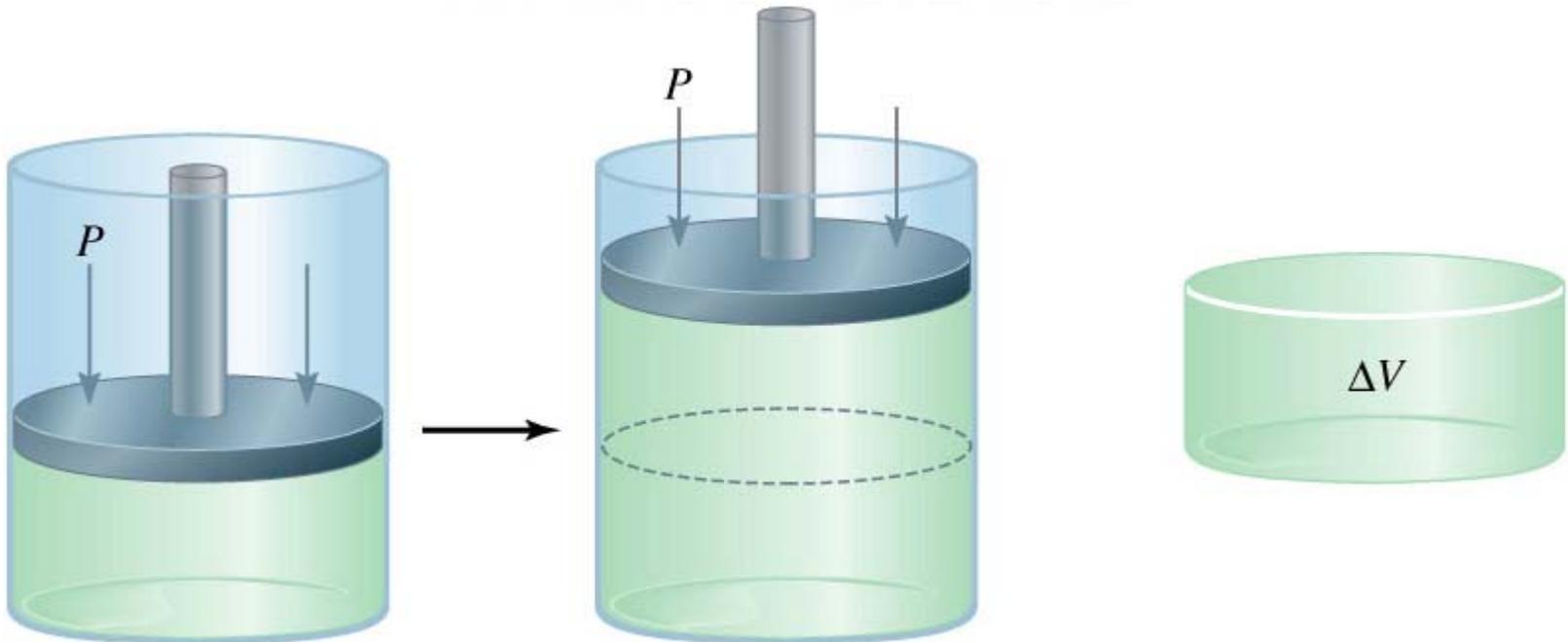


A presión constante:

$$q = \Delta H \text{ y } w = -P\Delta V$$

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

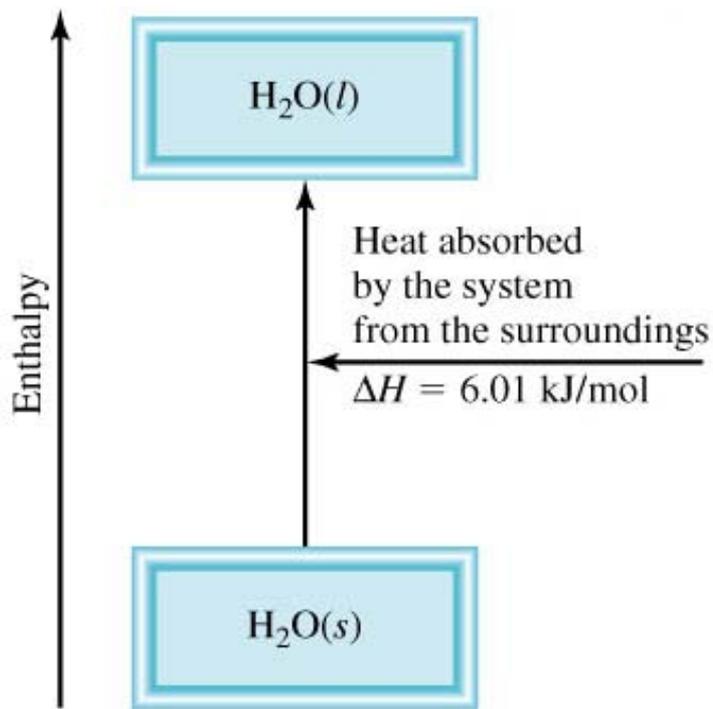
$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$



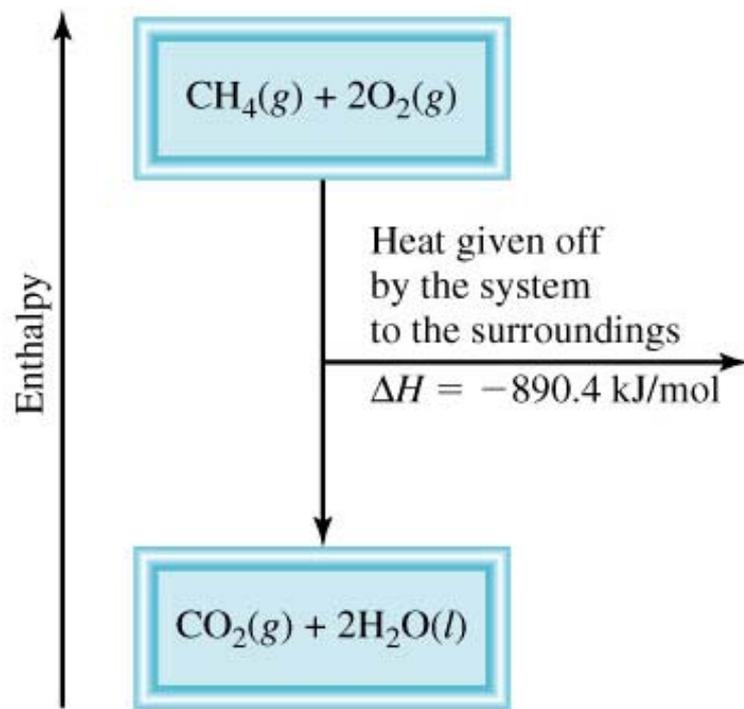
**Entalpia ( $H$ )** es la cantidad de calor liberado o absorbido en condiciones de presión constante

$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$$

$\Delta H$  = calor liberado o absorbido a presión constante

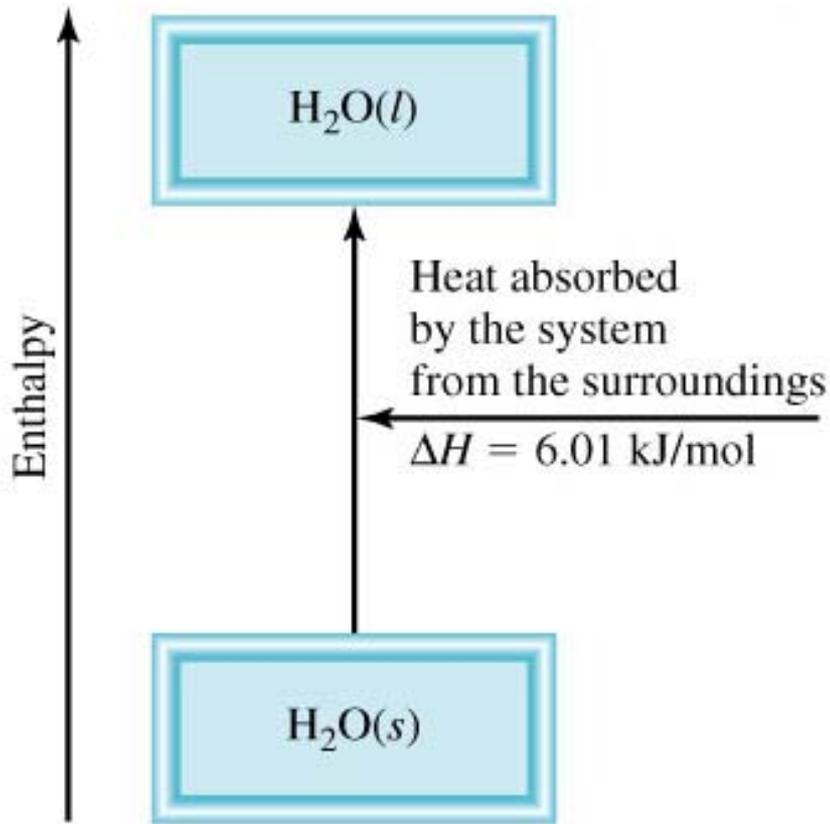


$$H_{\text{productos}} < H_{\text{reactivos}}$$
$$\Delta H < 0$$



$$H_{\text{productos}} > H_{\text{reactivos}}$$
$$\Delta H > 0$$

# Ecuaciones termoquímicas



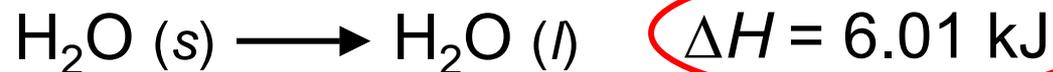
¿Es  $\Delta H$  negativo o positivo?

El sistema absorbe calor

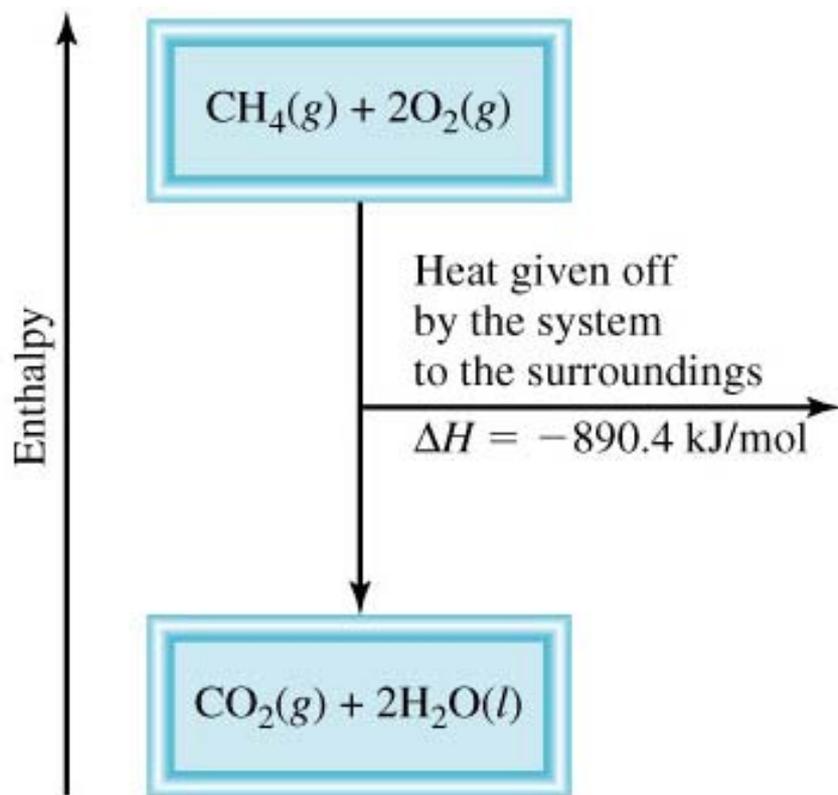
Endotérmico

$$\Delta H > 0$$

Cada mol de hielo que se funde a  $0^{\circ}\text{C}$  y 1 atm absorbe 6.01 kJ



# Ecuaciones termoquímicas



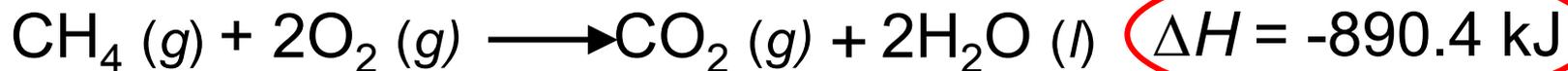
¿Es  $\Delta H$  Negativo o positivo?

El sistema emite el calor

Exotérmico

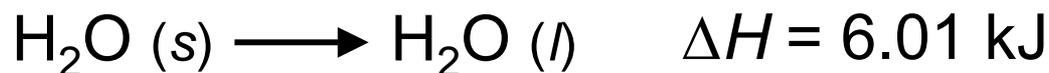
$$\Delta H < 0$$

Para cada mol de metano que se quema a 25°C y 1 atm se liberan -890.4 KJ



# Ecuaciones termoquímicas

- Los coeficientes **estequiométricos** siempre se refieren al número de moles de una sustancia



- Si se invierte una reacción, el signo de  $\Delta H$  también se invierte



- Si se multiplican ambos lados de la ecuación por un factor, entonces  $\Delta H$  deben multiplicarse por el mismo factor.



# Ecuaciones termoquímicas

- Los estados físicos de todos los reactivos y productos deben ser especificados en ecuaciones termoquímicas.

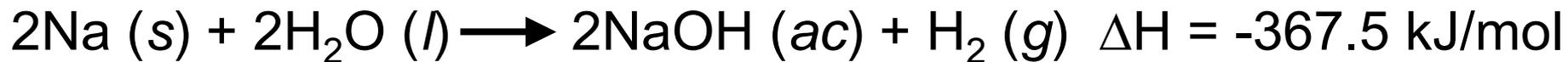


¿Cuánto calor se libera al quemar 266 g de fósforo blanco ( $\text{P}_4$ ) en el aire?



$$266 \text{ g } \cancel{\text{P}_4} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol P}_4}}{123.9 \cancel{\text{ g P}_4}} \times \frac{3013 \text{ kJ}}{1 \cancel{\text{ mol P}_4}} = 6470 \text{ kJ}$$

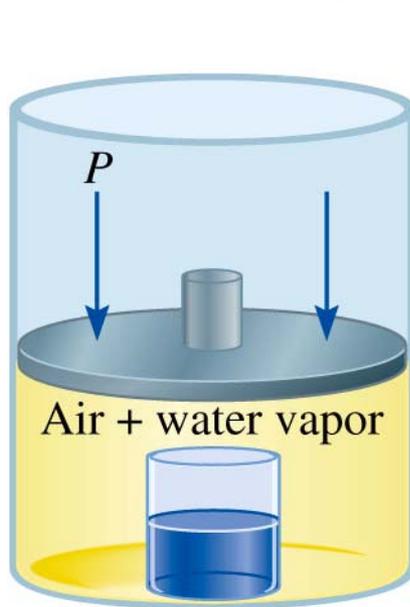
# Comparación entre $\Delta H$ y $\Delta E$



$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V \quad \text{At } 25^\circ\text{C, } 1 \text{ mol H}_2 = 24.5 \text{ L a } 1 \text{ atm}$$

$$P\Delta V = 1 \text{ atm} \times 24.5 \text{ L} = 2.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta E = -367.5 \text{ kJ/mol} - 2.5 \text{ kJ/mol} = -370.0 \text{ kJ/mol}$$



El **calor específico (s)** de una sustancia es la cantidad de calor ( $q$ ) requerido para elevar la temperatura de **un gramo** de la sustancia en **un grado** Celsius

La **capacidad calorífica (C)** de una sustancia es la cantidad de calor ( $q$ ) requerido para elevar la temperatura de **una masa dada (m)** de sustancia en **un grado** Celsius.

TABLE 6.2

The Specific Heats  
of Some Common  
Substances

Substance	Specific Heat (J/g · °C)
Al	0.900
Au	0.129
C (graphite)	0.720
C (diamond)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
H <sub>2</sub> O	4.184
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ethanol)	2.46

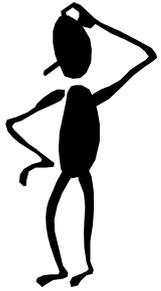
$$C = m \times s$$

Calor (q) absorbido o liberado:

$$q = m \times s \times \Delta t$$

$$q = C \times \Delta t$$

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$



¿Cuánto calor es emitido cuando se enfría una barra de hierro de 869 g desde 94°C hasta 5°C?

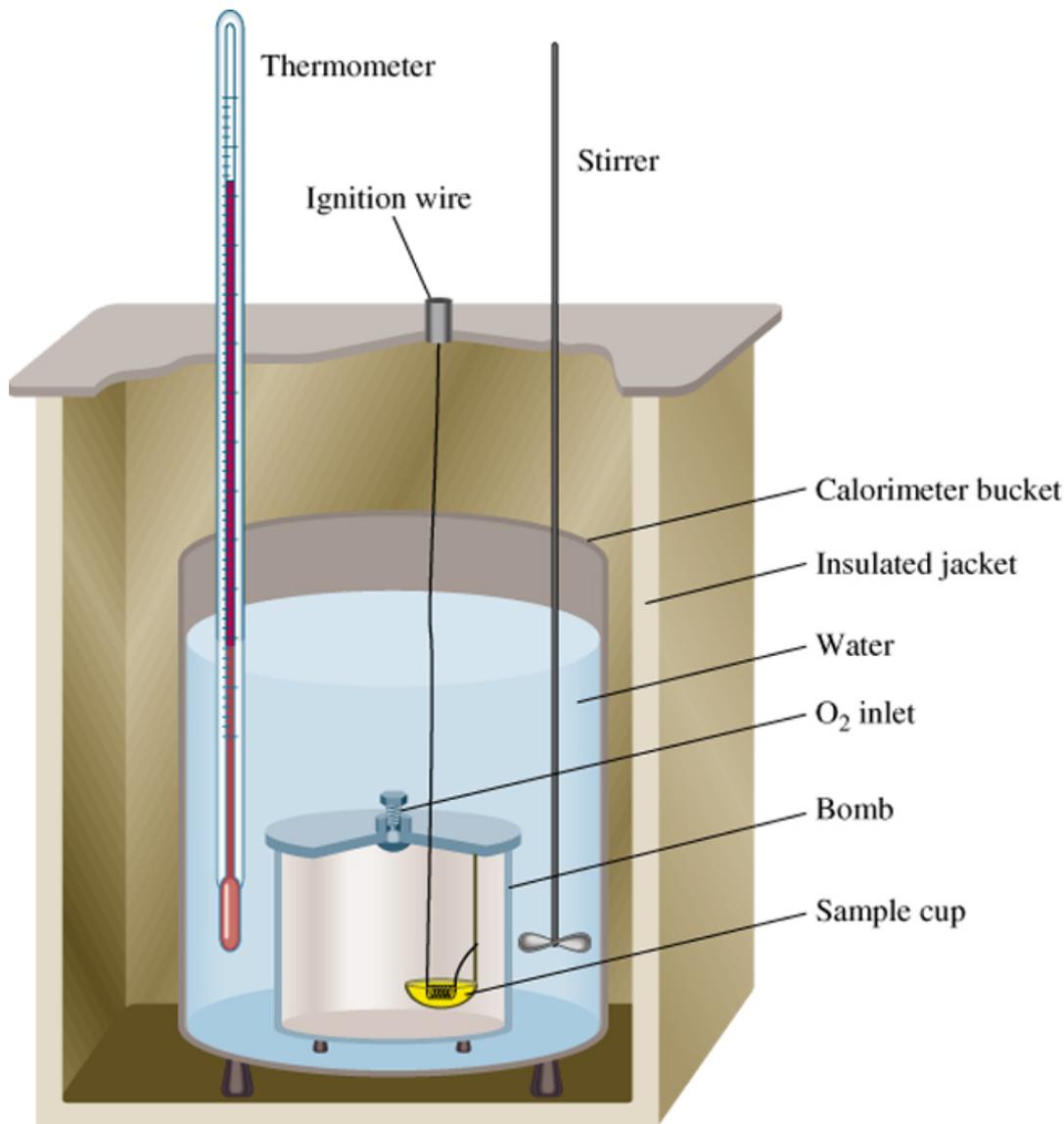
$$C \text{ de Fe} = 0.444 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}} = 5^\circ\text{C} - 94^\circ\text{C} = -89^\circ\text{C}$$

$$q = mc\Delta t = 869 \text{ g} \times 0.444 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C} \times -89^\circ\text{C} = -34,000 \text{ J}$$



# Calorímetro a volumen constante



$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}} + q_{\text{rxn}}$$

$$q_{\text{sistema}} = 0$$

$$q_{\text{rxn}} = - (q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}})$$

$$q_{\text{agua}} = m \times s \times \Delta t$$

$$q_{\text{bomba}} = C_{\text{bomba}} \times \Delta t$$

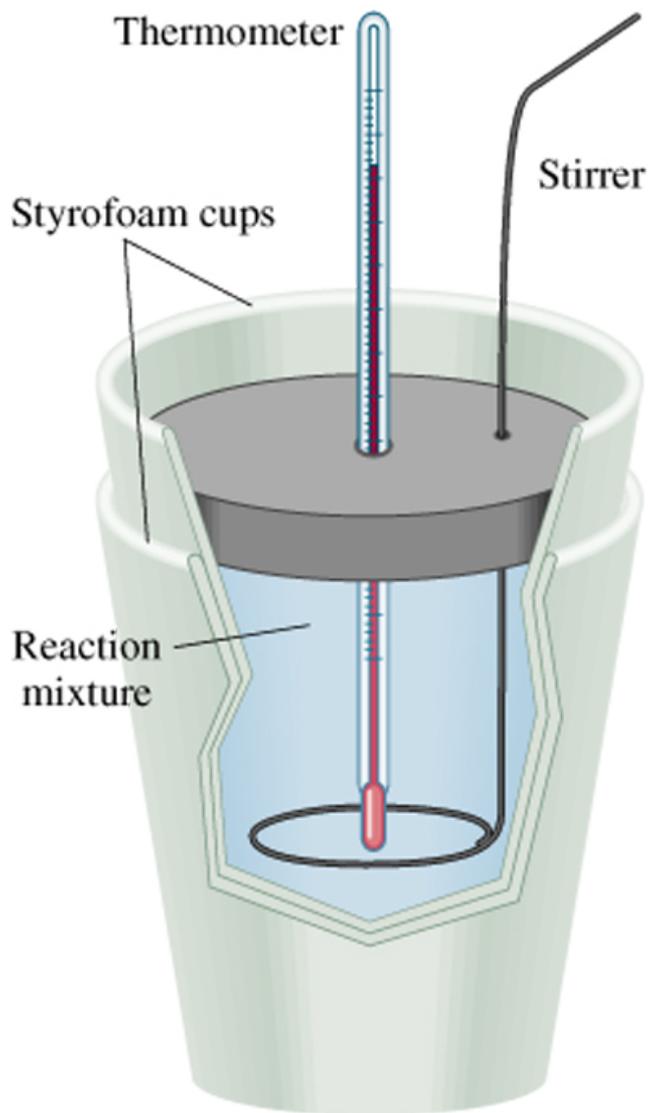
Reacción a V constante

$$\Delta H \neq q_{\text{rxn}}$$

$$\Delta H \sim q_{\text{rxn}}$$

¡No entra ni sale nada de calor!

# Calorímetro a presión constante



$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{cal}} + q_{\text{rxn}}$$

$$q_{\text{sistema}} = 0$$

$$q_{\text{rxn}} = - (q_{\text{agua}} + q_{\text{cal}})$$

$$q_{\text{agua}} = m \times s \times \Delta t$$

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \times \Delta t$$

Reacción a  $P$  constante

$$\Delta H = q_{\text{rxn}}$$

¡No sale ni entra nada de calor!

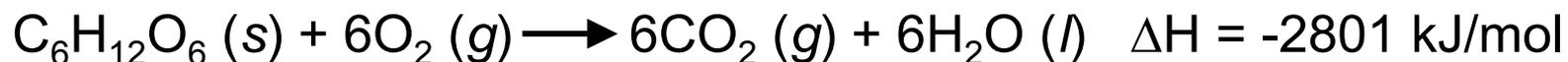
**TABLE 6.3****Heats of Some Typical Reactions Measured at Constant Pressure**

Type of Reaction	Example	$\Delta H$ (kJ/mol)
Heat of neutralization	$\text{HCl}(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{NaCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$	-56.2
Heat of ionization	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	56.2
Heat of fusion	$\text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$	6.01
Heat of vaporization	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$	44.0*
Heat of reaction	$\text{MgCl}_2(s) + 2\text{Na}(l) \longrightarrow 2\text{NaCl}(s) + \text{Mg}(s)$	-180.2

\*Measured at 25°C. At 100°C, the value is 40.79 kJ.

# La química en acción

Valores de combustible de productos alimenticios y otras sustancias



1 cal = 4.184 J

1 Kcal = 1000 cal = 4184 J

---

Sustancia	$\Delta H_{\text{combustión}}$ (kJ/g)
-----------	---------------------------------------

---

Manzana	-2
---------	----

Carne	-8
-------	----

Cerveza	-1.5
---------	------

Gasolina	-34
----------	-----

---

## Nutrition Facts

Serving Size 6 cookies (28g)

Servings Per Container about 11

### Amount Per Serving

**Calories** 120    Calories from Fat 30

**% Daily Value\***

**Total Fat** 4g    **6%**

Saturated Fat 0.5g    **4%**

Polyunsaturated Fat 0g

Monounsaturated Fat 1g

**Cholesterol** 5mg    **2%**

**Sodium** 105mg    **4%**

**Total Carbohydrate** 20g    **7%**

Dietary Fiber Less than 1gram    **2%**

Sugars 7g

**Protein** 2g



¿Por qué no hay ningún modo de medir el valor absoluto de la entalpía de una sustancia? ¿Debo medir el cambio de entalpía para cada reacción de interés?

Establezca una escala arbitraria con la **entalpía estándar de formación** ( $\Delta H_f^0$ ) como punto de referencia para todas las expresiones de entalpía.

**Entalpía estándar de formación** ( $\Delta H^0$ ) es el cambio de calor que ocurre cuando se forma **un mol** de cualquier compuesto a partir de sus **elementos** puros a una presión de 1 atm.

La entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su forma más estable es igual a cero.

$$\Delta H_f^0 (\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta H_f^0 (\text{C, grafito}) = 0$$

$$\Delta H_f^0 (\text{O}_3) = 142 \text{ kJ/mol}$$

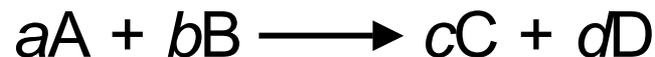
$$\Delta H_f^0 (\text{C, diamante}) = 1.90 \text{ kJ/mol}$$

TABLE 6.4

## Standard Enthalpies of Formation of Some Inorganic Substances at 25°C

Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Ag( <i>s</i> )	0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( <i>l</i> )	-187.6
AgCl( <i>s</i> )	-127.0	Hg( <i>l</i> )	0
Al( <i>s</i> )	0	I <sub>2</sub> ( <i>s</i> )	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-1669.8	HI( <i>g</i> )	25.9
Br <sub>2</sub> ( <i>l</i> )	0	Mg( <i>s</i> )	0
HBr( <i>g</i> )	-36.2	MgO( <i>s</i> )	-601.8
C(graphite)	0	MgCO <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-1112.9
C(diamond)	1.90	N <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	0
CO( <i>g</i> )	-110.5	NH <sub>3</sub> ( <i>g</i> )	-46.3
CO <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	-393.5	NO( <i>g</i> )	90.4
Ca( <i>s</i> )	0	NO <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	33.85
CaO( <i>s</i> )	-635.6	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( <i>g</i> )	9.66
CaCO <sub>3</sub> ( <i>s</i> )	-1206.9	N <sub>2</sub> O( <i>g</i> )	81.56
Cl <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	0	O( <i>g</i> )	249.4
HCl( <i>g</i> )	-92.3	O <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	0
Cu( <i>s</i> )	0	O <sub>3</sub> ( <i>g</i> )	142.2
CuO( <i>s</i> )	-155.2	S(rhombic)	0
F <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	0	S(monoclinic)	0.30
HF( <i>g</i> )	-271.6	SO <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	-296.1
H( <i>g</i> )	218.2	SO <sub>3</sub> ( <i>g</i> )	-395.2
H <sub>2</sub> ( <i>g</i> )	0	H <sub>2</sub> S( <i>g</i> )	-20.15
H <sub>2</sub> O( <i>g</i> )	-241.8	ZnO( <i>s</i> )	-348.0
H <sub>2</sub> O( <i>l</i> )	-285.8		

La **entalpía estándar de reacción**  $(\Delta H^0)_{\text{rxn}}$  es la entalpía de una reacción a 25°C y 1 atm.

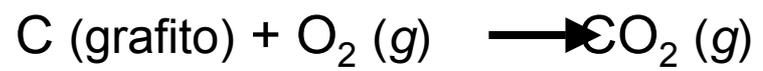
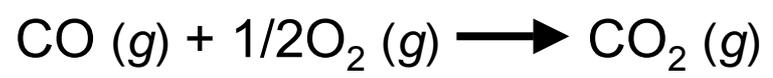
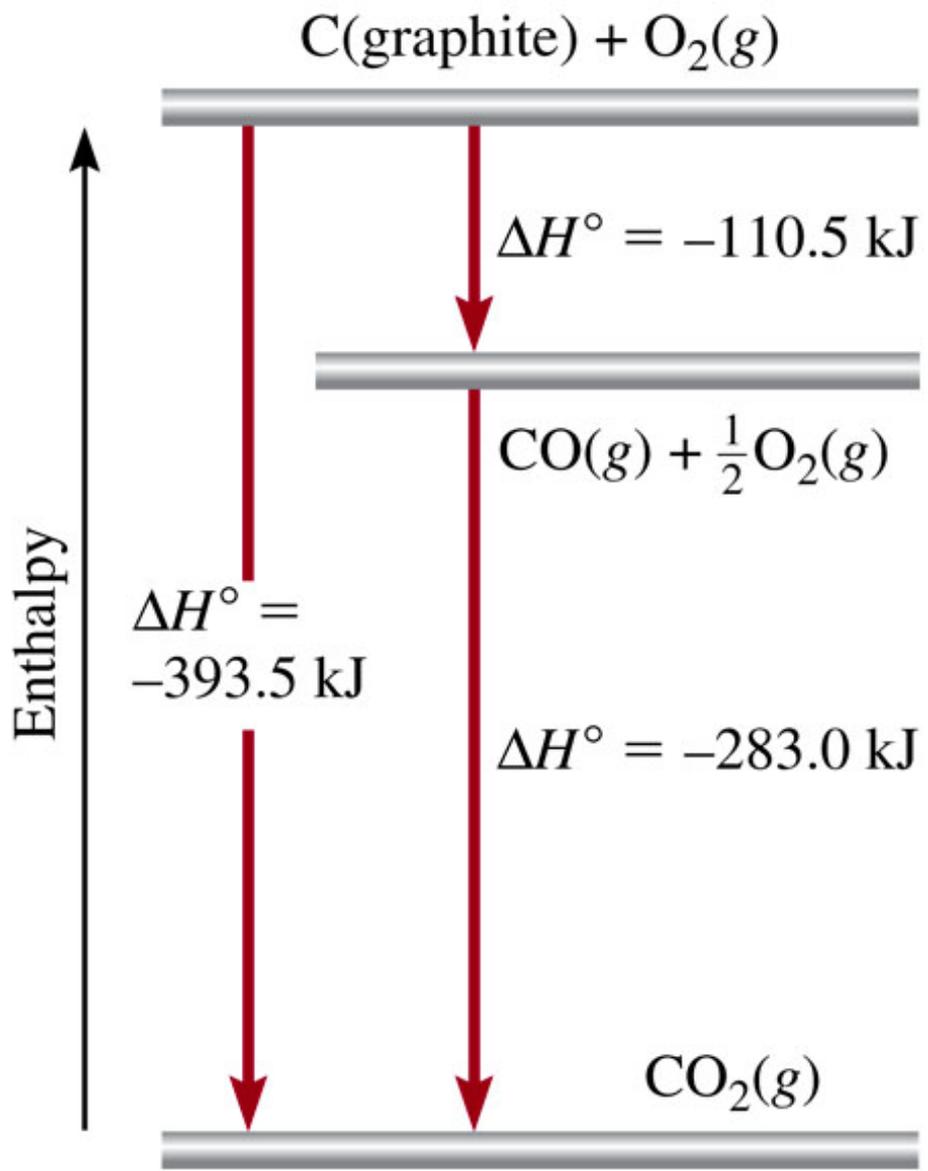


$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = [c\Delta H^0_f(\text{C}) + d\Delta H^0_f(\text{D})] - [a\Delta H^0_f(\text{A}) + b\Delta H^0_f(\text{B})]$$

$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = \Sigma n\Delta H^0_f(\text{productos}) - \Sigma m\Delta H^0_f(\text{reactivos})$$

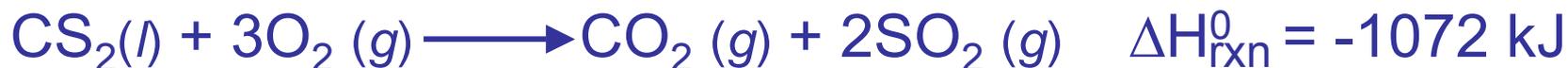
**Ley de Hess:** Cuando los reactivos son convertidos a productos, el cambio de entalpía es el mismo si la reacción ocurre en un paso o en una serie de pasos.

(La entalpía es una función de estado. No importa el camino tomado, solamente los estados inicial y final.)





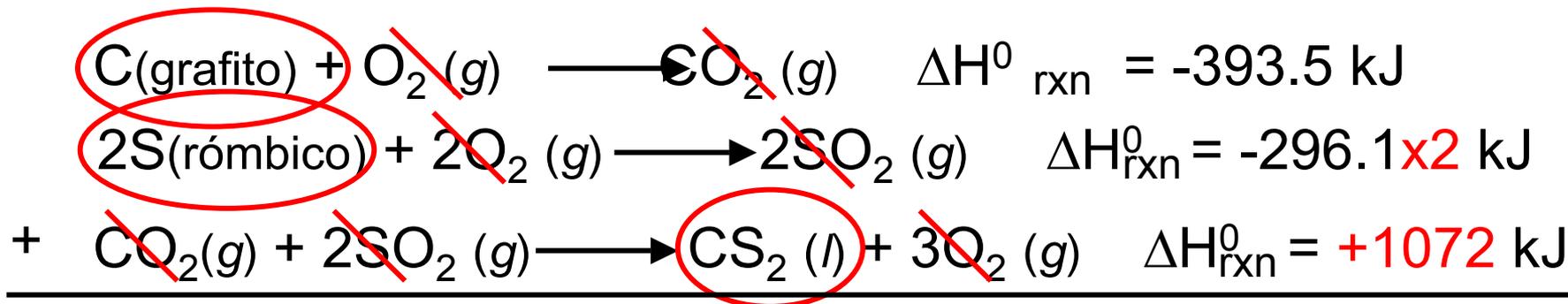
Calcule la entalpía estándar de formación de  $\text{CS}_2(l)$  a partir de las siguientes reacciones



1. Escribir la reacción de formación para  $\text{CS}_2$



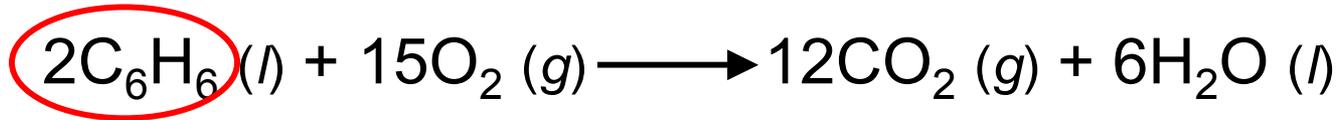
2. Sumar las tres ecuaciones algebraicamente.



$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = -393.5 + (2 \times -296.1) + 1072 = 86.3 \text{ kJ}$$



El benceno ( $C_6H_6$ ) se quema en presencia de aire para producir el dióxido de carbono y el agua líquida. ¿Cuánto calor se libera por cada mol de benceno quemado? La entalpía estándar de formación del benceno es 49.04 kJ/mol.



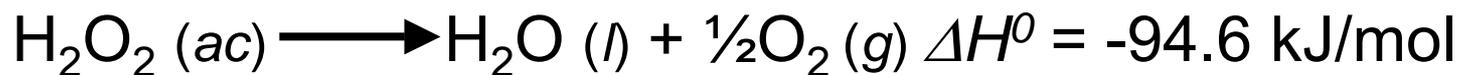
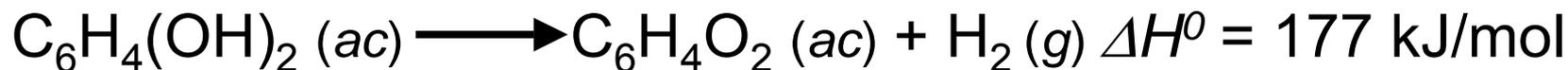
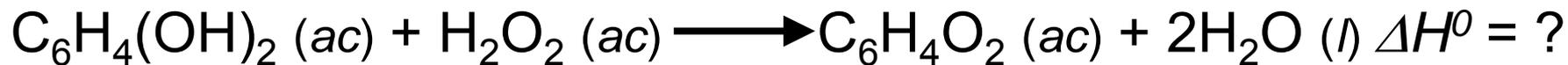
$$\Delta H_{rxn}^0 = \Sigma n\Delta H_f^0 (\text{productos}) - \Sigma m\Delta H_f^0 (\text{reactivos})$$

$$\Delta H_{rxn}^0 = [12\Delta H_f^0 (CO_2) + 6\Delta H_f^0 (H_2O)] - [2\Delta H_f^0 (C_6H_6)]$$

$$\Delta H_{rxn}^0 = [12 \times -393.5 + 6 \times -187.6] - [2 \times 49.04] = -5946 \text{ kJ}$$

$$\frac{-5946 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -2973 \text{ kJ/mol } C_6H_6$$

## La química en acción: Cómo se defiende el escarabajo



$$\Delta H^0 = 177 - 94.6 - 286 = -204 \text{ kJ/mol}$$

¡Exotérmico!



La **entalpía de disolución** ( $\Delta H_{\text{soln}}$ ) es el calor generado o absorbido cuando un mol de soluto se disuelve en una cierta cantidad de solvente.

$$\Delta H_{\text{soln}} = H_{\text{soln}} - H_{\text{componentes}}$$

**TABLE 6.5**

**Heats of Solution of  
Some Ionic Compounds**

<b>Compound</b>	<b><math>\Delta H_{\text{soln}}</math> (kJ/mol)</b>
LiCl	-37.1
CaCl <sub>2</sub>	-82.8
NaCl	4.0
KCl	17.2
NH <sub>4</sub> Cl	15.2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	26.2

¿Qué sustancia(s) podría(n) usarse para fundir el hielo?

¿Qué sustancia(s) podría(n) usarse para enfriar?

# Proceso de disolución para el NaCl

